

[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1069019A



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92100388.9

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C07C 19/08

[43] 公开日 1993年2月17日

[22] 申请日 92.1.15

[71] 申请人 浙江省化工研究院

地址 310023 浙江省杭州市留下营门口省化工研究院

[72] 发明人 颜国飞 郭心正 刘明华  
毛汉卿 周锦华 李妍萍

[74] 专利代理机构 浙江省专利事务所  
代理人 陶圣如

C07C 17/20 C07C 17/00

THE BRITISH LIBRARY

30 APR 1993

SCIENCE REFERENCE AND  
INFORMATION SERVICE

说明书页数: 7 附图页数:

[54] 发明名称 1,1-二氟乙烷的改进分离提纯方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由氯乙烯与氟化氢液相催化氟化制备 HFC-152a 的改进方法, 反应以  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$  或它们彼此的混合物作催化剂, 反应温度  $0\sim 70^\circ\text{C}$ , 反应压力  $0.30\sim 0.80\text{MPa}$ , 反应冷凝器顶部温度  $-10^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$ , 氯乙烯的进料速度  $0.3\sim 0.6$  公斤/公斤催化剂·小时, 无水氟化氢与氯乙烯的摩尔比  $2.2\sim 2.5$ 。本发明氯乙烯转化率  $> 99\%$ , HFC-152a 的选择性  $> 95\%$ , 催化剂寿命可获很大提高。

RETOUR A  
DCR - ID / BREVETS

(BJ)第 1456 号

<20>

1. 一种以 $\text{SnCl}_4$ 作催化剂由氯乙烯和无水氟化氢液相催化氟化制备HFC-152a的方法, 其特征在于还可以 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{HSO}_3\text{F}$ 、 $\text{SnF}_4$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ 或 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{HSO}_3\text{F}$ 、 $\text{SnF}_4$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ 彼此间的混合物作催化剂, 反应温度 $0\sim 70^\circ\text{C}$ , 反应压力 $0.30\sim 0.80\text{MPa}$ , 氯乙烯的进料速度在 $0.3\sim 0.6$ 公斤/公斤催化剂·小时, 氟化氢与氯乙烯的摩尔配比在 $2.0\sim 2.5$ 。

2. 按权项1 所说方法, 其特征在于反应冷凝器顶部温度控制在 $-10^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$ 。

3. 按权项1所说方法, 其特征在于反应温度为 $10\sim 60^\circ\text{C}$ 。

4. 按权项要求1所说方法, 其特征在于进行氯乙烯氟化反应前, 先在 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 下通HF, 使催化剂活化 $1\sim 8$ 小时。

# 1,1-二氯乙烷的改进分离提纯方法

本发明涉及一种由氯乙烯与氟化氢液相催化氟化制备HFC-152a的改进方法。

由本发明方法所制备的HFC-152a( $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ )是一种用途广泛的含氟有机化合物,可用作致冷剂、喷雾剂以及生产塑料的原料,尤其是它的破坏臭氧潜能值(ODP)为0,全球变暖潜能值(GWP)为0.02,因此,它作为CFC的代用品正受到人们越来越多的重视。

以氯乙烯为起始原料制备HFC-152a的方法可分为气相氟化和液相氟化两种方法,这两种方法国外均有研究,并已申请专利。例如气相氟化法,原西德公开专利Ger Offen 2215019报导, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 与HF摩尔比为1:3,反应温度225℃,停留时间16秒,以 $\text{VCl}_3$ /活性炭为催化剂, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的转化率为64.7%, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 转化为-152a的选择性为91.1%。对于液相氟化法,苏联专利341788报导,反应温度100℃, $\text{SnCl}_4$ 为催化剂,反应压力为0.95MPa, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的转化率为95%, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 转化为HFC-152a的选择性为70%左右。

由上可见,在由 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 与HF制备HFC-152a的已有技术均存在一些缺点,气相法,反应温度高,能耗大,反应速度慢, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的转化率不高,而液相法中, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的转化率虽然可达95%,但反应中 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 转化为HFC-152a的选择性较低,最好的也仅70%。

本发明的目的旨在由氯乙烯与氟化氢液相氟化制备HFC-152a中,通过催化剂的选择和工艺条件的改进,克服上述两种方法的缺点,使氯乙烯的转化率和产品的选择性均获得显著提高,并使催化剂的活性和寿命获得改进,从而开发出一种具有工业化生产价值的方法。

本发明方法的工艺流程如附图所示。原料氯乙烯和无水氟化氢从管

子[6][7]连续均匀地进入反应器[1]，反应器[1]中预先装入一定量的催化剂，由反应器[1]上升的气体经管子[8]进入回流冷凝器[2]，沸点较高的物质为HF， $\text{CH}_3\text{CHClF}$ ， $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ 等大部分被冷凝回至反应器继续参加反应，少量随低沸点气体一起经管子[9]引出。沸点最低的氯化氢气体绝大部分由管子[9]引出。沸点居中的HFC-152a和 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 则部分冷凝回流反应器，部分由管子[9]引出。由管子[9]引出的气体经水洗[3]、碱洗[4]和干燥[5]，由管子[12]取样分析。

涉及本发明的生产设备可使用普通碳钢设备，也可采用合金钢设备。

氟化催化催化剂的选择是本发明方法成功的关键之一。一般，凡能促进HF对双键的加成反应和氟原子取代氯原子反应的催化剂都可以用作本发明方法中的氟化催化剂，例如一些重金属或过渡金属的卤化物、氧化物或非金属硫的卤氧化物或它们彼此的混合物，其中尤以 $\text{SbCl}_5$ ， $\text{SbF}_5$ ， $\text{HSCl}_3\text{F}$ ， $\text{SnCl}_4$ ， $\text{SnF}_4$ ， $\text{TaF}_5$ ， $\text{TiCl}_4$ 或它们彼此的混合物效果最好。

根据本发明方法，反应器内装入催化剂后可立即进行氯乙烯的氟化反应，但最好先在30~50℃下通HF，使催化剂活化1~8小时后再进行氯乙烯的氟化反应。

本发明方法中氟化反应可间歇进行，也可连续进行，即原料氯乙烯和无水氟化氢连续加入，产品连续出料。从生产效率考虑，一般以连续法最为合适。

在连续法生产中，原料氯乙烯的进料量决定于催化剂的装料量。进料速度太快，则氯乙烯的转化率下降，进料速度太慢，则产量降低，一般将氯乙烯的进料速度控制在0.3~0.6公斤/公斤催化剂·小时。

无水氟化氢的进料量决定于 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的加入量。若无水氟化氢与氯乙烯的摩尔配比小于2，则氯乙烯的转化率不能达到99%。若无水氟化氢与氯乙烯的摩尔配比大于2.5，则无水氟化氢会在釜内积累。适宜的无水氟化氢与氯乙烯的摩尔配比应控制在2.0~2.5，尤其合适的是

2.2~2.4。

对于本发明方法，反应温度亦是至关重要的因素。反应温度太高，会有大量焦油状物质生成，影响催化剂的活性，甚至会使反应中止。反应温度太低，则反应速度变慢，不利于工业化生产。适宜的反应温度范围是60~70℃，尤其合适的反应温度是10~60℃。

本发明还涉及反应冷凝器顶部温度的控制。冷凝器顶部温度的调节和控制可以通过调节冷却介质的流量来实现。一般地冷却器顶部温度控制在比反应温度低适当的数值。若冷凝器顶部温度控制太高，则冷凝回流少，粗产品中付产HFC-151a( $\text{CH}_3\text{-CHClF}$ )的含量增加，氯乙烯的转化率也有所下降。若冷凝器顶部温度太低，则冷凝器回流量过大，冷凝物料温度很低，引起反应器物料加热升温困难。较适宜的冷凝器顶部温度控制在-10℃~20℃。

本发明反应压力的控制与冷凝器顶部温度有关。冷凝器顶部温度较高时，压力控制在较高的水平；冷凝器顶部温度较低时，压力也控制在较低的水平。较合适的压力应控制在0.30~0.80MPa。

按本发明方法，氯乙烯的转化率可达到99%以上。氯乙烯转化为HFC-152a的选择性也可达到95%以上，催化剂的寿命也获得很大提高，因而本法很容易实现工业化生产。

下面举例说明本发明：

#### 例一

在如附图所示的反应器[1]中，装入395克 $\text{SnCl}_4$ ，反应器是一个能耐压的容积为五升的钢制容器。连续均匀地以200克/小时氯乙烯和140克/小时无水氯化氢加料。生成粗产物由冷凝器顶部引出，并控制反应温度为55℃左右，压力为0.70MPa左右，冷凝器[2]顶温度为15℃左右，粗产物经水洗[3]、碱洗[4]及干燥[5]后取样分析。反应稳定后，气相色谱分析给出粗产物组成为：HFC-152a 96.89%， $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  0.88%，

HFC-151a 2.05%, CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub> 0.18%。CH<sub>2</sub>=CHCl 转化率为 99.12%,  
CH<sub>2</sub>=CHCl 转化为 HFC-152a 的选择性为 97.8%。

### 例二、三、四、五

按例一的操作步骤, 分别加入约 400 克的 SbCl<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, HSO<sub>3</sub>F, TiCl<sub>4</sub>。  
控制反应温度为 30~35℃, 压力为 0.70MPa 左右, 冷凝器顶部温度为  
15℃ 左右反应稳定后, 取样分析, 气相色谱分析给出粗产物组成数据,  
见表一。

表一

序号	催化剂 名称	粗 产 物 组 成 W %				H <sub>2</sub> C=CHCl	H <sub>2</sub> C=CHCl 转化为
		HFC-152a	CH <sub>2</sub> =CHCl	HFC-151a	CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	转化率 %	HFC-152a 选择性 %
2	SbCl <sub>5</sub>	96.7	0.7	2.4	0.2	99.3	97.4
3	SbF <sub>5</sub>	96.5	0.8	2.5	0.2	99.2	97.3
4	HSO <sub>3</sub> F	96.8	0.6	2.4	0.2	99.4	97.4
5	TiCl <sub>4</sub>	96.6	0.8	2.4	0.2	99.2	97.4

### 例六

按例一的操作步骤, 加入 400 克 SbCl<sub>5</sub>。但反应条件先按例 2 控制,  
反应 20 小时。反应稳定, 色谱分析给出取样结果为 HFC-152a 含量 >  
95%, H<sub>2</sub>C=CHCl 含量 < 1%。21 小时始将反应温度升至 80℃, 压力降  
到 0.1MPa, 发现粗产物逸出量迅速减小, 最后中止。拆开反应器发现全  
部为焦油状块状物。

### 例七

按例一的操作步骤，装入约400克 $\text{SnCl}_4$ 。控制反应压力0.7MPa左右，冷凝器顶部温度为15℃，反应温度从30℃~60℃范围内改变。定时进行取样分析，数据见表二。反应连续进行200小时没有发现进料堵塞。

作为例七对照例，同上述操作步骤。控制反应温度为75℃，反应仅连续进行10小时就发现进料管堵塞，被迫中止反应。

表二

序号	反应温度℃	粗产物组成 W%				$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ 转化率%	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ 转化为HFC-152a选择性%
		HFC-152a	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	HFC-151a	$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$		
1	60	97.1	0.6	2.1	0.2	99.4	97.7
2	55	96.9	0.9	2.0	0.2	99.1	97.8
3	43	96.4	0.7	2.5	0.4	99.3	97.1
4	33	96.2	0.8	2.4	0.6	99.2	97.0

### 例八

按例一的操作步骤，加入 $\text{SnCl}_4$  400克。控制反应温度55℃左右，改变冷凝温度和反应压力。定时取样分析，色谱分析给出粗产物组成数据见表三。

表三

冷 凝 温度 ℃	反 应 压力 MPa	粗 产 物 组 成 W %				H <sub>2</sub> C=CHCl 转化率%	H <sub>2</sub> C=CHCl转化 为HFC-152a 选择性%
		HFC-152a	CH <sub>2</sub> =CHCl	HFC-151a	CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>		
29	0.70	83.3	1.7	11.7	3.3	93.3	24.7
29	0.60	74.0	6.1	15.8	4.1	93.9	78.8
16	0.68	95.6	0.4	3.6	0.4	99.6	96.0
16	0.55	94.8	0.4	4.3	0.5	99.6	95.2
12	0.71	98.4	0.3	1.2	0.1	99.7	98.7
12	0.68	96.1	0.8	2.8	0.3	99.2	96.9
12	0.50	89.1	1.0	7.8	1.2	98.1	90.8



